# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 JANVIER 1941.

PRÉSIDENCE DE M. HYACINTHE VINCENT.




---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

### DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Alfred Lacroix** fait hommage à l'Académie d'une Note personnelle sur *Les laves des volcans inactifs des îles Marion et Crozet,* recueillies en 1939 par M. Jeannel, professeur au Muséum, naturaliste attaché à la *La Croisière de Bougainville aux Iles australes françaises.*

M. **Émile Picard** présente dans les termes suivants l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1941 :

On sait que les quatre premiers Chapitres de l'Annuaire du Bureau sont consacrés au *Calendrier*, à la *Terre*, à l'*Astronomie*, aux *Unités de mesure* et aux *Monnaies.* Un cinquième Chapitre est consacré dans les années paires aux *Données physiques et chimiques*, et dans les années impaires aux *Données géographiques, statistiques et démographiques*, *Tables de survie*, *d'annuités et d'amortissement.*

Dans le *premier* Chapitre du présent volume, le paragraphe consacré aux *Météores* (qu'on appelait jadis étoiles filantes) a été complètement remanié par M. et M^me^ de Grandchamp, et l'on a complété aussi les renseignements relatifs aux *magnitudes* des étoiles. Dans le *deuxième* Chapitre, on a étendu les notions sur le *champ magnétique terrestre.* Dans le *troisième* Chapitre, on trouvera des renseignements sur les *Fuseaux horaires*, les tableaux des heures légales et une Note sur les *Signaux horaires.* Les paragraphes sur la *constitution physique de la Lune* et sur la *lumière* de cet astre

ont été remaniés. On a beaucoup étendu ce qui concerne les *parallaxes stellaires*, et l'on a indiqué les diverses méthodes propres à les obtenir. Comme d'habitude, on trouve dans le *quatrième* Chapitre un *résumé de physique solaire*, des données sur les *spectres stellaires* et un article sur les *petites planètes*.

Le *cinquième* Chapitre contient cette année (année impaire) des données *géographiques* et *démographiques*. Il n'est pas besoin d'insister sur les difficultés que présentait la rédaction de ce Chapitre. Les données *statistiques* relatives à la France ont été mises à jour autant que possible par M. Barriol.

Nous n'avons pu avoir en temps voulu les *Notices* qui terminent généralement cet Annuaire.

## CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Corrrespondance :

Jean Torlais. *Un médecin rochelais au* XVII^e *siècle précurseur de l'eugénisme :* Nicolas Venette.

MM. **Frédéric Bremer**, **André Claude**, **Vladimir Frolow**, **Raoul Lecoq**, **Gilbert Mathieu**, **J.-André Thomas** adressent des remercîments pour les distinctions que l'Académie a accordées à leurs travaux.

M^me **Nadine Dobrovolskaïa-Zavadskaïa**, M^lle **Andrée Tétry**; MM. **Louis Blaringhem**, **Jean Orcel**, **Georges Petit**, **Jules Rouch** adressent des remercîments pour les subventions qui leur ont été accordées sur diverses Fondations.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'indétermination de certaines limites.* Note de M. **Frédéric Roger**, présentée par M. Émile Borel.

S'il est vrai qu'un ensemble *de mesure nulle*, selon la conception hardie de M. Émile Borel, soit négligeable dans le *presque partout* si fécond de M. Henri Lebesgue, c'est une *régularité de répartition* absolument inattendue qu'a obtenue M. Arnaud Denjoy pour les nombres dérivés des fonctions continues [1]. Qu'une telle régularité tienne à la structure même

[1] *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 5^e série, 1, 1915, p. 105.

du *faisceau dérivé* d'un ensemble quelconque de points dans l'espace euclidien d'un nombre arbitraire de dimensions, voilà ce que je me suis efforcé de montrer dans ma Thèse par l'étude des propriétés tangentielles de ces ensembles [2]. Mais que, grâce au théorème que j'ai donné sur la répartition des nombres dérivés *d'ordre supérieur* [3], cette régularité régisse la disposition des *éléments de contact* de tous ordres aux variétés de toutes dimensions, tel est le premier point de cette Note. Or il y a plus : de ces résultats, comme de celui que j'ai obtenu sur les limites des fonctions *méromorphes* en leurs points singuliers [4], se dégage par induction un *principe* dont la portée dépasse vraisemblablement de beaucoup ces quelques champs d'application.

I. Éléments de contact des variétés. — Théorème. — *Dans l'espace euclidien à $n$ dimensions, en chaque point* M *d'une variété* V *à $p$ dimensions, sauf peut-être en certains dont l'ensemble est de mesure $p$-dimentionnelle* nulle, *les éléments de contact d'ordre $r$ des positions limites de variétés analytiques à $n-p$ dimensions passant par* M *et $r$ points de* V *quand ceux-ci tendent vers* M, *ne peuvent qu'être* complètement indéterminés *parmi ceux qui font intervenir un point de moins tendant vers* M, *ou présenter la disposition* bien déterminée *classique que l'on aurait si* V *était analytique.*

En conséquence, ces *éléments de contact* à la variété V, d'ordre $r$ et de dimension $n-p$, ne peuvent présenter, *presque partout sur* V, que l'une des $r+1$ *dispositions classiques* correspondant à l'ordre $r$ ou à l'un des ordres inférieurs du cas *analytique*.

Par exemple, pour une *courbe gauche* C de l'espace ordinaire ($p=1$, $n=3$), sauf peut-être en des points M dont l'ensemble est *de longueur nulle*, le système des *sphères surosculatrices* ($r=3$) se compose :

soit ($r'=3$) d'une sphère *unique*,

soit ($r'=2$) de *toutes* les sphères passant par un même cercle (le cercle osculateur *unique* à C),

soit ($r'=1$) de *toutes* les sphères tangentes à une même droite (la tangente *unique* à C),

soit enfin ($r'=0$) de *toutes* les sphères passant par M.

De même, pour une *surface* S($p=2$, $n=3$), sauf peut-être en des

---

(2) *Acta mathematica*, **69**, 1937, p. 99.

(3) *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 11.

(4) *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 1276.

points M dont l'ensemble est d'*aire nulle* cette fois, le système des *cercles de courbure* ($r = 2$) se compose :

soit ($r' = 2$) de *tous* les cercles des sphères de Meusnier correspondant à une indicatrice de Dupin *unique*,

soit ($r' = 1$) de *tous* les cercles tangents à un même plan (le plan tangent *unique* à S),

soit enfin ($r' = 0$) de *tous* les cercles passant par M.

La démonstration du théorème général se fait *par récurrence* sur l'ordre $r$ à partir du premier étudié dans ma Thèse. L'existence, en un point M de la variété V, d'une variété analytique à $n - p$ dimensions ayant avec V un contact d'ordre $r - 1$, mais non pas d'ordre $r$ (au sens déjà précisé), permet la représentation de V au voisinage de M par des fonctions ayant, presque partout sur V, des dérivées partielles *jusqu'à l'ordre* $r - 1$ *inclusivement*, celles de ce dernier ordre ayant elles-mêmes, relativement à un ensemble convenable sur V (l'« ossature » de V), des *différentielles premières*. Ici, comme pour le premier ordre, on trouve au cœur de la question le si extraordinaire théorème de M. Lebesgue, d'après lequel *un ensemble est d'épaisseur* ([5]) *un en presque tous ses points*. Enfin, dans le cas des sphères et cercles attachés aux courbes et surfaces, on peut donner aux démonstrations une tournure géométrique faisant intervenir, au moyen d'une inversion convenable, les propriétés de *courbure* des courbes et surfaces *convexes*.

II. Principe d'exclusion de l'indétermination incomplète pour certaines limites. — Certaines théories mathématiques, basées sur une notion de *limite* (par exemple, la théorie de la dérivation, celle des tangentes et plans tangents, de la courbure des courbes et surfaces du plan osculateur, de la sphère surosculatrice, et plus généralement du contact des divers ordres, celle aussi des fonctions méromorphes au voisinage de leurs points singuliers, et sans doute bien d'autres encore), peuvent être développées de manière qu'*entre l'indétermination la plus complète et la détermination unique, le cas intermédiaire d'une indétermination incomplète, loin d'être le cas général comme on pourrait s'y attendre, ne puisse se rencontrer qu'en un ensemble de mesure nulle.*

---

([5]) Le terme est de M. Denjoy, qui réserve celui de *densité* au point de vue topologique de Baire.

MÉCANIQUE. — *Petites oscillations d'un pendule dont le point de fixation est animé d'un mouvement périodique vertical.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Aimé Cotton.

Le mouvement périodique du point de suspension est obtenu de la façon suivante : un disque vertical est animé d'un mouvement de rotation uniforme de période T; en un point D de ce disque, situé à la distance R de son centre O, est fixé un doigt perpendiculaire au plan de la roue; ce doigt supporte une tige horizontale L qui se meut dans un plan vertical en restant parallèle à elle-même grâce à deux tiges qui coulissent dans des glissières verticales. Au point de L situé sur la verticale du centre O du disque, est attaché au moyen d'un fil, par une de ses extrémités, un tube qui coulisse dans une glissière verticale; à l'extrémité opposée du tube est suspendu le pendule.

Le mouvement vertical du point de suspension est

$$y = \mathrm{R}\cos\frac{2\pi t}{\mathrm{T}}.$$

Nous avons étudié les circonstances du mouvement du pendule quand, après avoir donné à R une certaine valeur, on fait varier la vitesse de rotation du disque; nous avons constaté que, pour un pendule de longueur donnée, les mouvements pouvaient être de deux types :

1° Le mouvement du pendule reste sinusoïdal amorti quand, après l'avoir lancé, on fait exécuter à son point de suspension des oscillations verticales; un tel mouvement est dit *stable*.

2° Le mouvement du pendule prend des amplitudes croissantes; dans ce dernier cas, on est en présence d'un phénomène de transfert d'énergie : le système mécanique qui produit les oscillations du point de suspension cède de l'énergie au pendule; un tel mouvement est dit *instable*.

L'expérience conduit aux observations ci-après :

1° Quand on fait varier la période de rotation du disque, R étant donné, la zone d'instabilité est encadrée par deux zones de stabilité.

2° Quand R prend des valeurs décroissantes, l'étendue de la zone d'instabilité diminue.

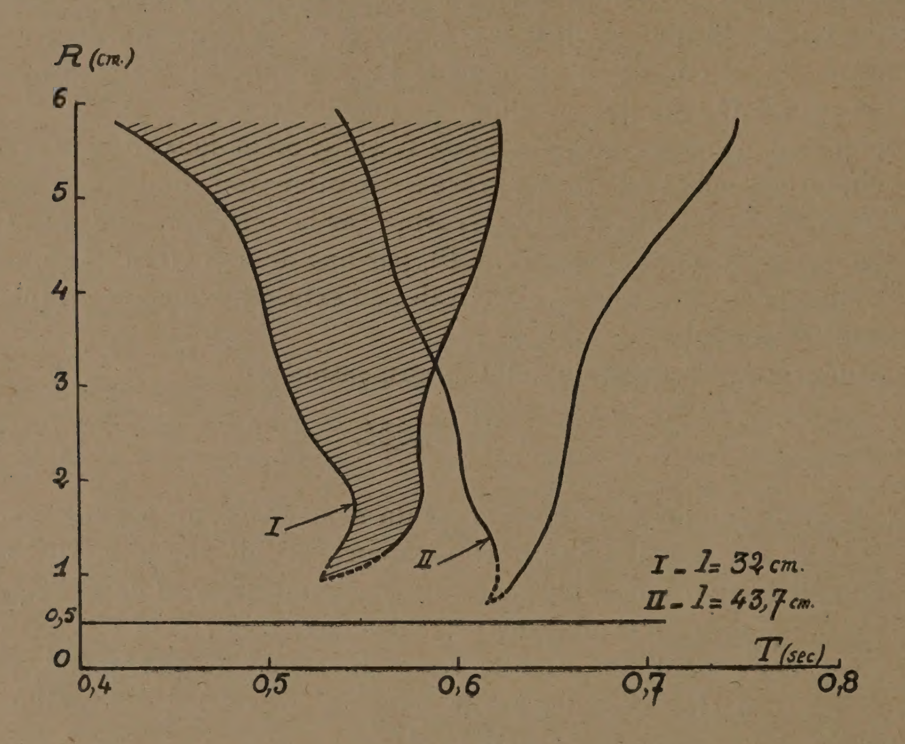
3° Avec les pendules choisis, pour des valeurs de R inférieures à $0^{\mathrm{cm}},5$, on n'observe plus de mouvements instables.

La figure ci-après donne, dans un plan d'axes de coordonnées T et R,

l'aspect des zones d'instabilité du mouvement, relatives à des pendules de longueurs respectives $32^{cm}$ et $43^{cm},7$.

*On constate que la zone d'instabilité se déplace vers les faibles périodes quand la longueur du pendule diminue* (région hachurée).

L'aspect général de ces courbes est en accord avec celles que l'on peut




tracer en étudiant l'équation qui régit le mouvement du pendule lorsque l'on néglige l'amortissement et qui est de la forme

$$I\theta'' + ml\left(g + \frac{4\pi^2}{T^2} R \cos\frac{2\pi t}{T}\right)\theta = 0,$$

I étant le moment d'inertie par rapport à l'axe d'oscillation ; $m$, la masse du pendule ; $g$, l'accélération de la pesanteur et $\theta$ l'angle que fait le pendule avec la verticale.

*Les zones d'instabilité devraient cependant se prolonger jusqu'à toucher l'axe des* T. La discordance tient au fait que, dans l'équation précédente, on a négligé l'influence des résistances passives. Si l'on fait l'approximation que la force qui en résulte est proportionnelle à la vitesse, on obtient

l'équation

$$I\theta'' + K\theta' + ml\left(g + \frac{4\pi^2}{T^2}R\cos\frac{2\pi t}{T}\right)\theta = 0,$$

où K est une constante.

En posant $\theta = \psi e^{-\frac{K}{2I}t}$, cette équation peut se ramener à une forme de Mathieu

$$\psi'' + \left[\frac{mgl}{I} - \frac{K^2}{4I^2} + \frac{4\pi^2 R ml}{T^2 I}\cos\frac{2\pi t}{T}\right]\psi = 0.$$

Les équations de ce type ont été étudiées par Barrow, Smith et Baumann (¹). Ils ont montré que, quand le coefficient K croît à partir de zéro, les zones d'instabilité ne viennent plus toucher l'axe des T et que, pour de faibles amplitudes, le mouvement est toujours stable; c'est ce que nous avons observé.

MÉTROLOGIE. — *Comparaison au Prototype métrique de ses témoins et des Mètres d'usage du Bureau international des Poids et Mesures.* Note de MM. **Albert Pérard** et **Charles Volet**, transmise par M. Charles Fabry.

Nous avons indiqué (¹) les raisons qui nous avaient amenés à effacer les tracés de quelques-uns de nos Prototypes et à les remplacer par des tracés nouveaux comportant toute la précision actuellement réalisable. Simultanément, d'importantes améliorations avaient été apportées à notre comparateur de premier ordre (nouvelle optique et microscopes réversibles).

Parmi ces Propotypes retracés figurent l'une des règles d'usage du Bureau international, le N° 26, et deux des témoins du Mètre international, le N° 13, témoin ancien, et le N° 19, acquis en 1937 à l'Autriche, témoin nouveau. Tous trois sont en platine iridié de Johnson-Matthey.

Après quelques comparaisons rapides, qui nous avaient amenés à faire recommencer certains tracés, maintenant bien au point, nous avons exécuté des comparaisons très complètes, avec le Mètre international, de ses trois témoins actuels : $T_1$ (tracé Benoît, 1909), N° 13 et N° 19 (tracé Société Génevoise d'instruments de physique, 1937-1938), et des Mètres d'usage de premier ordre du Bureau : $T_2$ (Benoît, 1909), $T_3$ (Tresca, 1891)

(¹) *Journ. of Franklin Institute*, **221**, 1936, p. 403.

(¹) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 263.

et N° 26 (S. I. P., 1937). Ces comparaisons ont été exécutées de façon indépendante par quatre observateurs, Pérard, Volet, Roux et Terrien, dans toutes les combinaisons possibles des sept règles deux à deux, chacune des comparaisons étant composée de huit séries de pointés dans les huit positions symétriques relatives des règles entre elles et par rapport au comparateur. Chaque série, au milieu de laquelle se faisait le retournement des microscopes et de l'observateur, comportait elle-même douze pointés doubles sur chaque règle. Au total *chaque* trait limitatif des étalons a donc été pointé 1152 fois. Les résultats les plus probables ramenés à 0° ont été

| 13. | 19. | 26. | $T_1$. | $T_2$. | $T_3$. |
|---|---|---|---|---|---|
| $1^m + 0^\mu,17$ | $1^m - 0^\mu,11$ | $1^m - 0^\mu,49$ | $1^m - 5^\mu,33$ | $1^m + 5^\mu,00$ | $1^m + 1^\mu,85$ |

Ces résultats montrent l'ajustage très précis des trois règles retracées, celles de la première colonne.

De l'ensemble des observations fournissant un très grand nombre d'équations de condition pour les six inconnues indépendantes, on a tiré les erreurs résiduelles permettant de se faire une idée de la nouvelle précision.

Sans prétendre que ce calcul des erreurs donne une évaluation réelle de l'exactitude obtenue, du moins peut-on affirmer que le rapprochement des erreurs probables, calculées dans ces dernières expériences, avec celles calculées de même dans les expériences antérieures, met en évidence les progrès réalisés.

On peut alors faire ce rapprochement de deux manières :

1° par les erreurs intérieures d'un même observateur, ce qui donne la fidélité avec laquelle celui-ci peut apprécier chaque règle;

2° par les écarts entre eux des quatre observateurs, ce qui fait ressortir la précision avec laquelle la longueur de chaque règle est indépendante du jugement personnel de l'observateur.

Les huit séries effectuées par un observateur pour chaque comparaison de deux règles présentent, par rapport à leur moyenne, des écarts dont la somme des carrés était, dans ces dernières années, voisine de $0,2430\ \mu^2$. Cette somme est, dans les mesures présentes, de $0,1034\ \mu^2$. D'autre part, lors de nombreuses mesures effectuées avant la rénovation de nos étalons, mesures auxquelles participèrent dix Mètres et quatre observateurs, les écarts relevés entre deux observateurs, observant la même règle, s'échelonnaient de $0^\mu,06$ à $0^\mu,34$, tandis qu'avec nos Mètres nouvellement tracés,

en faisant usage des nouveaux microscopes réversibles, ces écarts sont maintenant compris entre $0^{\mu},02$ et $0^{\mu},10$.

Ainsi, considérée à l'un ou l'autre de ces points de vue, on voit que l'amélioration de nos mesures apparaît comme très substantielle.

Tout récemment, deux autres étalons d'usage, $T_4$ pour les subdivisions du Mètre et N° $13_C$ pour les dilatations, retracés aussi l'un et l'autre, ont été déterminés dans des opérations indépendantes des précédentes par l'intermédiaire des Mètres N$^{os}$ 13, 19 et $T_1$. On a trouvé pour les valeurs de ces Mètres à 0°

$$T_4 = 1^{m} - 1^{\mu},06, \quad \text{N}^{\circ}\ 13_C = 1^{m} - 0^{\mu},20.$$

Au cours de ce deuxième travail, exécuté par Volet, Roux et Cabrera, et qui a comporté d'ailleurs un nombre d'observations sensiblement moins grand que le précédent (4 séries de pointés au lieu de 8 pour chaque comparaison; 288 pointés sur chaque trait), les Mètres N$^{os}$ 13, 19 et $T_1$ se sont retrouvés avec les mêmes équations relatives (écart maximum $0^{\mu},08$) que lors des déterminations citées au début. Cette concordance est intéressante à relever; car, dans l'intervalle des deux déterminations, ces étalons avaient supporté un voyage en automobile d'environ $1000^{km}$.

Le retournement des microscopes a révélé que l'influence de l'éclairage des traits sur la longueur apparente des Mètres pouvait atteindre l'ordre du dixième de micron. L'emploi de microscopes réversibles est donc indispensable pour obtenir toute la précision dont sont susceptibles les Mètres nouvellement retracés.

ÉLECTRO-AÉRODYNAMIQUE. — *Recherche de l'établissement de la loi de déperdition de l'électricité dans l'air.* Note de M. **Oleg Yadoff**, présentée par M. Henri Villat.

On sait depuis longtemps que l'air n'est pas un isolant parfait : Coulomb avait déjà remarqué que la déperdition qu'on observe dans les expériences d'électrostatique ne se fait pas entièrement par les supports, mais aussi par l'air. Des travaux plus récents de différents expérimentateurs ont montré que l'air possède toujours une certaine conductibilité électrique, fonction de son état physique. Dans des conditions normales, cette conductibilité est excessivement faible, mais mesurable. Toutefois, à notre connaissance, nous ne possédons guère jusqu'à présent de renseignements suffisants sur

les conditions physiques exactes de la déperdition électrique en fonction du temps d'un corps conducteur électrisé supposé abandonné à lui-même. C'est dans le dessein de combler cette lacune que nous avons effectué toute une série d'expériences répétées dans des conditions physiques différentes, mais toujours dans l'air calme et de composition normale. L'ensemble des observations expérimentales nous a conduit à admettre que, d'une façon générale, la variation de la déperdition suit, pour un régime quelconque déterminé, l'allure d'une fonction exponentielle simple. Le régime de chaque expérience a été déterminé par la fixation de quatre paramètres essentiels, tels que température, pression, humidité et ionisation. Lorsque ces paramètres sont maintenus constants et lorsqu'on expérimente avec un corps parfaitement symétrique (sphère), on obtient une courbe représentative de forme $\theta = \theta_0 e^{-\varepsilon t}$, où $\theta$ désigne la charge du corps électrisé à un instant quelconque, $\theta_0$ la charge initiale, $\varepsilon$ le terme dépendant des paramètres variables déjà précités et $t$ le temps évalué en unités usuelles. Le terme $\varepsilon$ doit être maintenu constant toute la durée d'une expérience. En maintenant constants les trois paramètres de ce terme et en faisant varier le quatrième, on obtient une famille de courbes variables en fonction du temps. Par exemple, avec une sphère de $10^{cm}$ de diamètre, en maintenant la température du laboratoire à 20°C., pour le même degré d'ionisation et à la pression atmosphérique normale ($P \cong 760^{mm}$ de Hg), nous avons obtenu cinq courbes de déperditions progressives avec les états hygrométriques différents et qui s'étagent de la valeur 0,40 à la valeur 0,80 en passant par 0,50, 0,60 et 0,70. Pour un temps de référence de 20 minutes, la déperdition maximum enregistrée de la courbe $C_{0,80}$ est de 25 % supérieure à celle de la courbe $C_{0,40}$, de 20 % supérieure à celle de la courbe $C_{0,50}$, de 12 % par rapport à la courbe $C_{0,60}$ et de 5 % par rapport à la courbe $C_{0,70}$.

Les écarts de la déperdition sont encore plus grands quand la température s'élève, tous les autres paramètres étant maintenus constants. Pour une courbe tracée à la température de 60° C., la différence est de 50 % environ par rapport à une courbe tracée à la température de 20° C.

Les différences sont très nettes quand la pression varie, mais dans ce cas la déperdition varie en sens inverse de la pression. En employant la formule $\rho(273 + t^0) = 0{,}392\,P$, on arrive à contrebalancer la déperdition due à la température par le freinage de la pression, mais l'expérience en laboratoire est délicate; dans cette formule, $\rho$ représente la densité relative de l'air. En ce qui concerne l'influence de la pression les renseignements

que nous possédons à l'heure actuelle sont assez étendus, même lorsqu'il s'agit des potentiels électrostatiques élevés ([1]).

La déperdition augmente avec le degré d'ionisation de l'air. Selon le moyen employé on peut obtenir, dans ce dernier cas, les décharges très rapides (rayons X, radioéléments, flammes etc.). L'oxydation du phosphore blanc humide permet de réaliser les variations du degré d'ionisation lentes et progressives. Dans ce cas, comme dans les cas précédents, les variations de la déperdition en fonction du temps semblent bien suivre la loi exponentielle. A de rares exceptions près, les erreurs d'expérience, lors du tracé d'une courbe, ne dépassent pas la valeur de 1,5 %, mesurée de part et d'autre de la courbe considérée.

Dans tous les cas la décharge se produit indifféremment quel que soit le signe de la charge. Dans cette étude nous négligeons, dans la première approximation, l'influence de certains facteurs externes tels que les ondes perturbatrices électromagnétiques. Leurs actions sont toujours possibles, mais il est facile en laboratoire de s'en protéger.

Une description plus détaillée de ces expériences fera l'objet d'une publication spéciale.

En dehors de l'intérêt purement physique, cette question de la déperdition d'électricité a une grande importance pratique, notamment dans la technique de la production des hautes tensions électrostatiques.

MAGNÉTISME. — *Sur les anomalies à basse température de la susceptibilité magnétique du séléniure de manganèse* SeMn. Note ([1]) de MM. **Henri Bizette** et **Belling Tsai**, présentée par M. Aimé Cotton.

Le séléniure de manganèse suffisamment refroidi présente une hystérésis notable en fonction de la température. Nous montrons, dans la première partie de cette Note, que cette hystérésis, qui n'avait pas été signalée, permet d'expliquer les contradictions qui paraissaient exister entre les données obtenues sur ce corps, d'une part à partir de la chaleur spécifique, et d'autre part à partir de la susceptibilité magnétique; dans la seconde partie nous proposons une explication quantique de ces phénomènes d'hystérésis.

---

([1]) O. Yadoff, *R. G. Électricité*, 43, 1938, p. 547; J. Virgitti, *Thèse de Doctorat*, n° 2776, série A, 1909, 1940, Paris.

([1]) Séance du 30 décembre 1940.

I. Kelley ([1]) indique que la courbe représentant la chaleur spécifique en fonction de la température présente une faible bosse au voisinage de 116° K. (— 157° C.) et un maximum aigu à 247° K. (— 26° C.).

Squire ([2]), utilisant l'échantillon préparé par Kelley, trouve que la courbe représentant la susceptibilité magnétique présente un point $\lambda$ au voisinage de 125° K. (— 148° C.). Bien que la partie droite de la courbe donnée par l'auteur soit construite en supposant que le terme correctif $\Theta$ de la loi de Curie-Weiss $\chi_M = C_M/T + \Theta$ soit nul alors qu'il est de l'ordre de 435° K., l'existence d'un point $\lambda$ à 125° K. s'accorde avec les résultats antérieurs d'Haraldsen et Klemm ([3]), d'après lesquels la susceptibilité est plus faible à 90° K. qu'à 195° K. Ni ces derniers auteurs ni Squire n'indiquent avoir trouvé une anomalie de la susceptibilité aux environs de 245° K. Voici la raison de cette contradiction : tant que la température reste supérieure à 163° K. (— 110° C.), les phénomènes sont réversibles.

Entre 293° et 195° K. (— 78° C.) la susceptibilité correspondant à la portion réversible A de la courbe ci-contre peut être représentée par une expression de la forme $\chi_M = C_M/(T + \Theta)$ avec $\Theta = 435°$ K. et $C_M = 4{,}30$. Si l'on continue à abaisser la température, la courbe représentant $\chi_M$ en fonction de T s'incurve et présente un maximum aplati B entre 163° et 113° K. (— 160° C.). Si, à partir de 118° K. (— 155° C.), l'on relève la température, les phénomènes sont encore à peu près réversibles, l'aire du cycle d'hystérésis est faible, la courbe de remontée rejoint la courbe A à 168° K. (— 105° C.). Il n'en est plus de même si la température s'abaisse jusqu'à 77° K. (— 196 C.). Entre 113° et 77° K. la susceptibilité diminue rapidement quand la température s'abaisse (courbe C). (Notons qu'à la température de 77° K., la susceptibilité met plus de 12 heures à prendre sa valeur définitive.) Mais la remontée, quand on élève la température à partir de 77° K., est beaucoup moins rapide; l'aire du cycle d'hystérésis devient notable. Dans plusieurs de nos expériences la courbe C′, représentant la susceptibilité en fonction des températures croissantes, ne rejoint la courbe A qu'à la température de 288° K. (15° C.). Cette courbe C′ présente une montée rapide dans la zone 253°-283° K. (— 20° à + 10° C.), d'où l'anomalie de la chaleur spécifique au voisinage de 247° K. (— 26° C.) indiquée par Kelley. D'après les résultats de cet

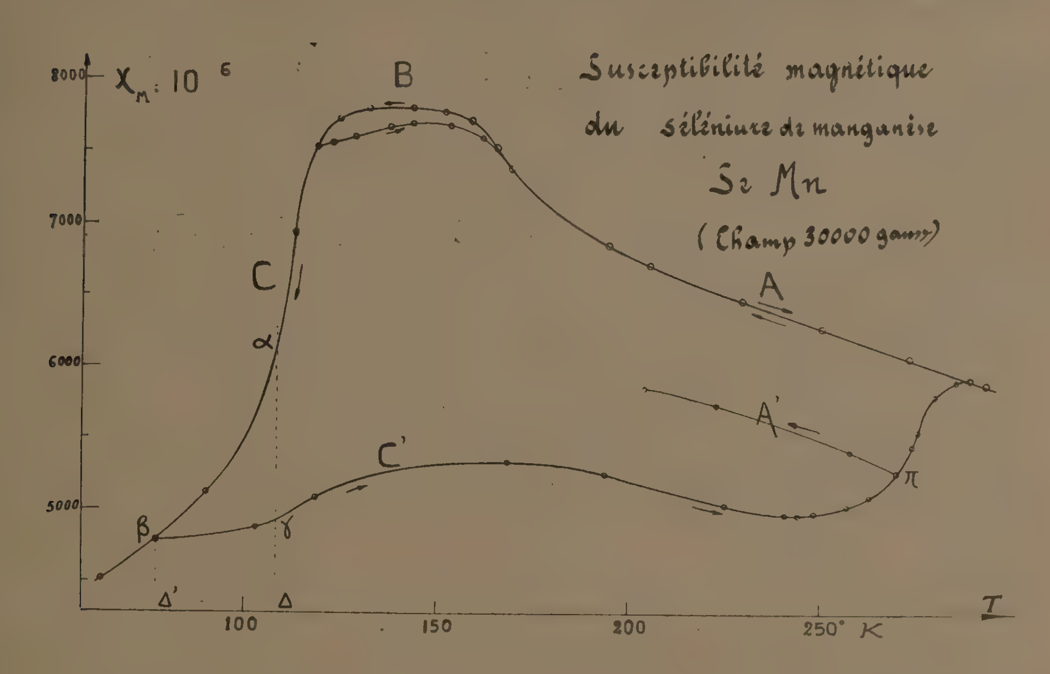
---

([1]) *Journal of the American Chemical Society*, 56, 1939, p. 203.
([2]) *Physical Review*, 61, 1939, p. 922.
([3]) *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 220, 1934, p. 183.

auteur, la courbe C′ doit présenter une montée assez faible dans la région de 116° K. La courbe C′ n'est pas réversible; si à partir d'un certain point $\pi$ on abaisse la température, le point figuratif décrit la portion de courbe A′.

Nos résultats expliquent le fait signalé par Kelley que, si l'on abaisse la température de 293° à 228° K. (— 45° C.), il ne se produit plus d'anomalie de la chaleur spécifique dans le domaine 228°-293° K. (courbe A réversible).

L'échantillon de séléniure de manganèse utilisé a été préparé suivant la technique indiquée par Kelley, par l'union directe des éléments sélénium




et manganèse, ce dernier obtenu par distillation de son amalgame dans le vide.

II. En résumé, le séléniure de manganèse présente, comme le protoxyde MnO, le phénomène d'antiferromagnétisme, mais d'une part la courbe représentant la susceptibilité en fonction de la température ne présente pas de point anguleux (bien que l'apparition autocatalytique de liaisons nouvelles se fasse à la même température pour le protoxyde et pour le séléniure); d'autre part les liaisons supplémentaires créées par les forces d'échange à température suffisamment basse ne se détruisent qu'à température beaucoup plus élevée, en absorbant chacune l'énergie corres-

pondante $h\nu$ de l'ordre de $kT_0 = 1{,}38 . 10^{-16} \times 273\,\text{erg} = 3{,}76 . 10^{-14}\,\text{erg}$.

On peut expliquer les phénomènes d'hystérésis en remarquant que l'apparition de liaisons supplémentaires se faisant avec libération d'énergie, ces liaisons peuvent se créer d'elles-mêmes, tandis que leur destruction nécessite l'apport d'énergie supplémentaire empruntée à l'énergie du réseau cristallin. Il en résulte qu'il se produit à la température $\Delta$ un équilibre statistique entre l'apparition spontanée des liaisons supplémentaires et leur disparition sous l'influence des vibrations du réseau cristallin. Si nous décrivons entre les températures $\Delta$ et $\Delta'$ le cycle $\alpha\beta\gamma$, nous pouvons dire que, dans les états représentés par les points $\alpha$ et $\gamma$, il apparaît pendant le même temps le même nombre $n$ de liaisons supplémentaires, et qu'il en disparaît le même nombre $n'$ sous l'influence des vibrations du réseau, mais qu'à la température $\Delta$, les atomes ayant une énergie de l'ordre de $3kT_0$ sont en nombre insuffisant pour détruire les N liaisons créées dans le parcours $\alpha\beta$.

OPTIQUE. — *Sur une modification de la méthode des franges de superposition pour mesurer des petites différences d'épaisseur des étalons optiques.* Note de M. **Nicolas Cabrera**, transmise par M. Charles Fabry.

Depuis les travaux de Fabry et Perot, c'est un fait bien connu que les franges de superposition prennent naissance lorsqu'un faisceau de lumière blanche légèrement convergent traverse deux étalons à faces parallèles semi-transparentes.

Soient $e_1$ et $e_2$ les deux étalons, laissons $e_1$ fixe et inclinons $e_2$ d'un angle $\alpha$ par rapport à $e_1$. Dans le champ d'une lunette visant à l'infini, les directions normales aux deux étalons $e_1$ et $e_2$ donnent deux points images $N_1$ et $N_2$, entre lesquels il y a la distance angulaire $\tan\alpha$. Les franges sont rectilignes, normales à l'axe $N_1N_2$, et la frange centrale blanche se place, par rapport à $N_1$, du même côté que $N_2$ et distante de

$$(1) \qquad \operatorname{tang}\theta = \frac{\dfrac{e_1}{e_2} - \cos\alpha}{\sin\alpha}.$$

1. Supposons d'abord $e_1 < e_2$; la frange centrale passe par $N_1$ ($\operatorname{tang}\theta = 0$) pour l'inclinaison $\alpha_0$ définie par $\cos\alpha_0 = e_1/e_2$. Fabry et Perot ([1]) d'abord,

---

([1]) *Comptes rendus*, **126**, 1898, p. 1779.

et ensuite Fabry et Buisson [2] ont déjà signalé que la mesure de l'inclinaison $\alpha_0$ permet de calculer la différence $e_1 - e_2$; Sears [3] a utilisé cette méthode dans une détermination récente du rapport de la longueur d'onde à l'Unité métrique. Cette méthode comporte l'inconvénient de nécessiter un dispositif très sensible pour incliner l'étalon et faire la mesure de l'angle (Sears emploie un levier de $60^{cm}$ de long).

2. Soit maintenant $e_1 > e_2$; alors $\tan\theta$ ne peut plus s'annuler et la frange blanche se déplace en passant par une position d'angle minimum définie pour l'inclinaison $\alpha_m$ telle que $\cos\alpha_m = e_2/e_1$, et pour laquelle $\theta_m = \alpha_m$, quelle que soit la grandeur de $\alpha_m$. En faisant l'inclinaison successivement dans les deux sens, on trouve deux positions minima symétriques par rapport à $N_1$; la mesure de leur écart $l$, au moyen d'un micromètre placé au foyer de l'objectif de la lunette, permettra le calcul de la différence $e_1 - e_2$. Pour des différences d'épaisseur petites, $\alpha_m$ devient petit et nous pouvons écrire

$$(2) \qquad l = 2\theta_m = \left(\frac{8\delta}{e}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad \delta = \frac{e}{8}l^2,$$

où : $l$ = écart entre les minima, $\delta = e_1 - e_2$, $e = e_1 \sim e_2$.

Cette méthode paraît plus simple que la précédente, puisqu'elle dispense de la mesure mécanique de l'angle; d'ailleurs l'inclinaison de l'étalon n'a pas besoin d'être très sensible, étant donné que la frange blanche se déplace lentement aux environs des minima.

D'autre part il faut signaler que l'intervalle entre les franges, ou interfrange $i = \lambda/2e\alpha$, change avec l'inclinaison $\alpha$; en particulier, dans la position minimum, $\alpha = \alpha_m$ et

$$(3) \qquad i_m = \lambda(8e\delta)^{-\frac{1}{2}}.$$

Pour avoir une idée de la sensibilité de la méthode, faisons l'hypothèse que nous pouvons percevoir des déplacements de l'ordre de $0,1 \times i_m$. De la formule $l = (8/\lambda)\delta i_m \sim 16\delta i_m$, déduite de (2) et (3) et où $\delta$ doit être exprimé en $\mu$, nous tirons que $l$ est défini avec une erreur $(dl/l) = (1/160\delta)$. Donc de (2) on déduit que $\delta$ est défini avec une erreur $d\delta = (1/80)\mu \sim 0^{\mu},01$, indépendamment de la valeur de $\delta$. Or, pour observer le dixième de

---

[2] *J. de Physique*, 9e série, **189**, 1919, p. 202.

[3] SEARS and BARRELL, *Trans. Roy. Soc.*, (I), **231**, 1932, p. 75; (II), **233**, 1934, p. 143.

l'interfrange, il nous faut une lunette ayant un pouvoir séparateur de cet ordre de grandeur $(12''/d^{cm}) = 0,1 \times i_m$. Ceci fixe les ouvertures $d$ que nous devons employer : ainsi, pour une différence d'épaisseur $\delta = 1\,\mu$ et pour diverses valeurs de $e$, on obtient les ouvertures

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $e$... | 0,1 | 1 | 5 | $25^m$, |
| $d$... | 1,1 | 3,3 | 7,5 | $17^{cm}$. |

Nous voyons que pour des $e > 5^m$ on est obligé de réduire considérablement $\delta$, à moins d'avoir une lunette de grande ouverture.

J'ai l'intention d'utiliser cette méthode de multiplication de longueurs dans la mesure des fils géodésiques par les interférences, en cours d'installation au Bureau international des Poids et Mesures.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cinématographie de la nitration de la cellulose par la vapeur de* $N^2O^5$. Note [1] de M. **Marcel Mathieu**, présentée par M. Aimé Cotton.

René Dalmon a montré que la cellulose se nitrait à un maximum quand on la plaçait dans de la vapeur de $N^2O^5$ [2].

La réaction a été étudiée à l'aide des rayons X. On a ainsi pu suivre l'évolution de la structure de la phase fibreuse au cours de la nitration. Pour faire l'expérience on plaçait les fibres dans une chambre analogue à celle qui a servi à l'étude antérieure de l'action des vapeurs d'acétone sur les fibres de nitrocellulose [3]. La chambre était entièrement démontable et les différentes parties étaient dorées. Les fenêtres étaient en aluminium. Le tube à rayons X employé était un tube à anticathode tournante permettant d'obtenir un débit électrique de 600 mA par millimètre carré d'impact. Une pose durait une minute; il fallait une minute pour changer la plaque, en sorte que toutes les deux minutes on obtenait un cliché.

*La structure intime des fibres évolue d'une manière continue.*

On constate successivement :

1° une disparition complète de toute périodicité faisant intervenir l'axe

(1) Séance du 6 janvier 1941.

(2) René Dalmon, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1123; René Dalmon, Jean Chedin et Brissaud, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 664.

(3) M. Mathieu, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1936, p. 126.

de fibre (plans *hkl*). Seules restent les taches équatoriales (*h0l*) et les pseudopériodes correspondant à la hauteur du groupe cellobiose;

2° une disparition des taches (101) et (10$\bar{1}$), ce qui correspond à un glissement des chaînes dans leur plan;

3° l'apparition de la tache (101) de la dinitrocellulose, les chaînes ont retrouvé leurs positions stables qui sont celles qu'elles ont dans les dinitrocelluloses;

4° enfin on note l'apparition de périodes (*hkl*) appartenant à la trinitrocellulose; ces périodes sont la conséquence d'une nouvelle définition de la période le long de l'axe de fibre.

Le processus complet de la nitration *dure environ 20 minutes. Au cours de la nitration la structure passe par tous les stades qui séparent la cellulose de la trinitrocellulose*. C'est la même série de structures que l'on obtient en fonction du taux d'azote quand on nitre par les méthodes habituelles.

On a là un exemple frappant d'une réaction topochimique se passant au sein d'une structure à l'état solide, et qu'il a été possible de suivre par une succession de clichés rendant compte à tout instant de la structure de la phase solide.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la viscosité de l'eau lourde, à différentes températures*. Note [1] de M. **Henri Lemonde**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Les résultats relatifs à la viscosité de $D^2O$ sont peu nombreux. G. N. Lewis et R. T. Macdonald [2] ont étudié la viscosité de $D^2O$ à des températures allant de 5° C. à 35° C. Ces résultats ont été obtenus à partir de données expérimentales (remplissage d'une pipette à tube capillaire) relatives à une solution de 90 % de $D^2O$ dans $H^2O$. Selwood et Frost [3] ont étudié la viscosité du mélange $H^2O$—$D^2O$. Ils trouvent par extrapolation la viscosité de $D^2O$ à 20° C. égale à 14,2 millipoises, résultat qui diffère notablement de celui donné par G. N. Lewis et R. T. Macdonald : 12,6 millipoises à 20° C. Voici d'ailleurs les valeurs

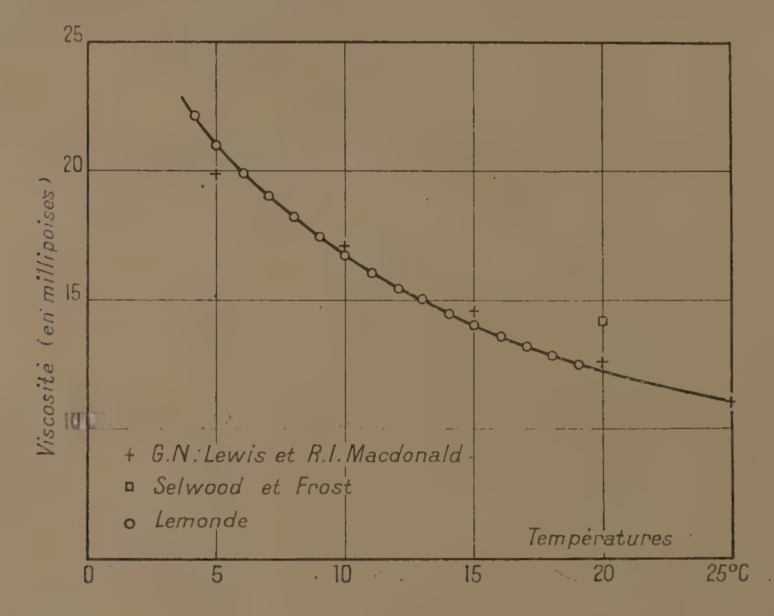
(1) Séance du 16 décembre 1940.
(2) *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4730.
(3) *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4335.

obtenues par Lewis et Macdonald :

| t° C | 5°. | 10°. | 15°. | 20°. | 25°. | 30°. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Viscosité (en millipoises) | 19,88 | 16,85 | 14,51 | 12,60 | 11,03 | 9,72 |

J'ai repris les mesures de viscosité de $D^2O$, l'eau lourde utilisée, de concentration 99,65 % $D^2O$ et de densité $d_4^{20}$ 1,10495, provient de la Société *Norsk Hydro Elektrisk Kvoelstofaktieselskab* à Oslo. L'appareil est un viscosimètre d'Ostwald, calibré pour un certain volume d'eau tridistillée, de 4° C. à 20° C. Les durées d'écoulement du même volume de $D^2O$ ont été mesurées à des températures allant de 4°,2 à 17°,7 C.

La viscosité de l'eau distillée à diverses températures, prise comme terme de comparaison, est empruntée aux données de Bingham et Jackson ([4]).




Étant donné la faible quantité de liquide (10g de $D^2O$), je n'ai pas effectué les mesures de densité. Celles-ci ont été calculées par interpolation en utilisant les nombres cités par J. Timmermans, M. Hennaut-Roland et D. Rozental ([5]), pour les températures de 4°,3, 11°,6 et 20° C., et la courbe des volumes spécifiques en fonction de la température donnée par G. Lewis et R. T. Macdonald. J'adopte ainsi pour la densité $d_4^{t}$ de $D^2O$ pure :

([4]) Hatschek, *The Viscosity of Liquids*, 1925.
([5]) *Comptes rendus*, **102**, 1936, p. 1061.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4° ... | 1,1057 | 9° ... | 1,1061 | 13° ... | 1,1062 | 17° ... | 1,1059 |
| 5 ... | 1,1058 | 10 ... | 1,1062 | 14 ... | 1,1061 | 18 ... | 1,1058 |
| 6 ... | 1,1059 | 11 ... | 1,1062 | 15 ... | 1,1061 | 19 ... | 1,1057 |
| 7 ... | 1,1060 | 12 ... | 1,1062 | 16 ... | 1,1060 | 20 ... | 1,1056 |
| 8 ... | 1,1061 | | | | | | |

J'obtiens finalement, pour la viscosité de 99,65 % $D^2O$, en millipoises :

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4° ..... | 22,5(*) | 9° ..... | 17,3 | 13° ..... | 15,1 | 17° ..... | 13,3 | |
| 5 ..... | 21,0 | 10 ..... | 16,7 | 14 ..... | 14,6 | 18 ..... | 12,9 | (**) |
| 6 ..... | 19,9 | 11 ..... | 16,1 | 15 ..... | 14,1 | 19 ..... | 12,5 | (**) |
| 7 ..... | 19,0 | 12 ..... | 15,6 | 16 ..... | 13,7 | 20 ..... | 12,2 | (**) |
| 8 ..... | 18,1 | | | | | | | |

(*) Extrapolé; (**) nombres extrapolés.

Entre 10° et 20° les nombres de G. Lewis et R. T. Macdonald sont au-dessus de ma courbe, sans en être très éloignés. L'accord est très satisfaisant pour la valeur $\eta = 11,03$ à 25°. Mais ma courbe n'est pas *quasi rectiligne* (nearly linear), comme l'annoncent ces auteurs pour la leur; au contraire, elle remonte très vite au voisinage de la température de solidification 3°,82, et la discordance est très nette entre 4° et 10° C.

*Nota.* — J'aurais désiré comparer mes résultats avec ceux de E. C. Bingham et W. H. Steven (*J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 107), cités dans les *Tables de Constantes annuelles*, 1937 (Deutérium). On y trouve une courbe de fluidité de $D^2O$ à différentes températures, mais cette courbe est trop petite pour pouvoir être utilisée. Il m'est d'autre part impossible de me procurer le *J. Chem. Phys.*, en zone libre, ce qui m'empêche d'apporter une conclusion définitive à la présente Note.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acides alcoylaminoéthylsulfoniques, substances émulsives amphotères.* Note de M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Marcel Delépine.

Sur l'atome d'azote de la taurine $H^3N^+—(CH^2)^2—SO^{3-}$, le remplacement d'un ou de deux hydrogène par de longues chaînes aliphatiques fournit des ions amphotères doués de quelques propriétés remarquables :

1° La coexistence, dans une même molécule, de groupements ionisables et d'un radical lourd acyclique permet d'utiliser ces composés comme agents émulsifs, au même titre que les alcools gras supérieurs sulfonés ou que les amides sulfonés obtenus en traitant les sels alcalins de la taurine et de la méthyltaurine par le chlorure de l'acide oléique (*Igepon*). Dans ce

dernier cas, la fonction amide paraît jouer le rôle d'un simple raccord entre les deux parties actives de l'édifice moléculaire.

2° On observe, le plus souvent, une corrélation entre les propriétés émulsives et l'ionisation des composés aliphatiques à longue chaîne : les acides donnent des savons en milieu alcalin; les amines, en milieu acide; les alcools sulfonés sont des acides forts, émulsifs tout le long de la gamme des pH. Mais l'exemple des acides alcoylaminoéthylsulfoniques fait ressortir avec netteté que le caractère salin n'est pas une condition suffisante.

Au voisinage de la neutralité, plus précisément au point isoélectrique situé en milieu faiblement acide, de tels composés existent, dans leurs solutions comme dans leur réseau cristallin, à peu près exclusivement à l'état d'ions amphotères, c'est-à-dire de particules qui portent des charges de signes opposés résultant d'une double ionisation, de la formation d'un sel interne [1]. Cependant le pouvoir émulsif, considérable en milieu acide ou alcalin, est pratiquement nul vers pH 7, à cause de l'insolubilité presque complète de ces produits dans l'eau pure et froide. Dans le même ordre d'idées, on sait depuis longtemps que les *savons* alcalino-terreux ne moussent pas.

Cette insolubilité dans une phase aqueuse neutre permet d'extraire facilement certains acides alcoylaminoéthylsulfoniques et de les obtenir parfaitement purs, après quelques recristallisations. Ils se présentent sous l'aspect de poudres blanches, cristallines, à point de fusion élevé. Nous avons ainsi à notre disposition des substances émulsives bien définies dont l'introduction dans un mélange réactionnel ne gêne guère les traitements ultérieurs; elles sont douées, en outre, d'un maximum d'efficacité et d'une grande stabilité en présence de bases ou d'acides forts.

3. L'acide *bis*-dodécylaminoéthylsulfonique

$$[CH^3-(CH^2)^{11}]^2NH^+-(CH^2)^2-SO^{3-}$$

et, à un moindre degré, l'acide dodécylphénylaminoéthylsulfonique

$$\begin{matrix} CH^3-(CH^2)^{11} \\ C^6H^5 \end{matrix}\Big\rangle NH^+-(CH^2)-SO^{3-}$$

sont solubles, non seulement dans les corps gras, mais aussi dans un liquide non polaire tel que le benzène. Cette particularité, exceptionnelle pour des électrolytes, permet d'envisager la possibilité d'appliquer en

---

[1] Voir par exemple P. Rumpf, *La théorie de l'ion amphotère*, Paris, 1936.

toute rigueur la théorie de Debye (sur le moment électrique permanent des molécules) à l'étude des propriétés diélectriques et de la structure de divers ions doubles positifs-négatifs et notamment de colorants.

Du point de vue de l'électrotechnique, la dissolution de molécules amphotères dans les huiles pour condensateurs augmenterait considérablement la capacité, sans abaisser dangereusement le potentiel d'étincelle, pourvu que les substances introduites soient neutres et suffisamment stables.

4. Notons enfin que, vis-à-vis des bacilles à coque cireuse, la taurine possède un pouvoir antiseptique indubitable, mais assez capricieux *in vivo*. Au cours du présent travail, certains composés ont été préparés en vue de l'étude pharmacologique de dérivés convenablement choisis, susceptibles d'exercer une action comparable et plus régulière.

Méthodes de synthèse. — *a*. Les alcoyltaurines de poids moléculaire élevé peuvent être obtenues, comme la phényltaurine [2], en chauffant vers 170°, pendant 8 à 10 heures, un excès d'amine primaire correspondante avec du bromo-2-éthylsulfonate de sodium.

*Dodécyltaurine*. $CH^3-(CH^2)^{11}-NH^{2+}-(CH^2)^2-SO^{3-}$ ($C^{14}H^{31}O^3NS$). — Fusion instantanée à 273° (au contact du bloc de cuivre, décomposition lente à une température nettement inférieure). Très soluble à chaud dans l'alcool, même étendu; pratiquement insoluble dans le benzène et dans l'alcool absolu froid; la solubilité dans l'eau pure n'atteint pas 1g par litre, à l'ébullition.

*b*. On peut aussi recourir à l'alcoylation directe de la taurine ou, mieux, d'un dérivé monosubstitué à l'azote. La réaction entre le sel alcalin de l'acide aminoéthylsulfonique et le bromure d'alcoyle s'effectue mal sans solvant, mais rapidement en phase homogène, dans l'alcool dilué bouillant, additionné d'un peu d'iodure de potassium.

Si l'on part de la taurine elle-même, il peut être extrêmement difficile de séparer le produit monoalcoylé du dialcoylé qui se forme simultanément, même en l'absence d'un excès de bromure. C'est ainsi que la mono- et la bis-hexadécyltaurine précipitent ensemble, lors du refroidissement, dans les divers solvants organiques; j'ai dû entreprendre l'extraction de l'amine secondaire à l'état de dérivé acétylé.

*Bis-dodécyltaurine*. $C^{26}H^{55}O^3NS$. — Fusion instantanée vers 180°; fusion pâteuse lente dès 155°. Très soluble dans l'alcool absolu froid et dans le benzène, ce qui permet d'éliminer parfaitement la mono-dodécyltaurine, formée en quantité à peu près égale. Peut être obtenue en beaux cristaux, très fins : on précipite à froid par de l'acide chlorhydrique, après dissolution dans une lessive alcaline très diluée et chaude (4 à 5 litres pour 10g).

*Dodécylphényltaurine*. $C^{20}H^{35}O^3NS$. — F. : 153°. Se maintient facilement en surfusion à la température du laboratoire. La solution à 5g par litre, dans le benzène

---

(2) P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 5, 1938, p. 880.

bouillant, devient, après refroidissement, aussi visqueuse que de la glycérine. Purification aisée, par l'intermédiaire du sel de sodium, bien cristallisé, insoluble dans l'eau; F. : > 330°.

*Mono- et bis-hexadécyltaurine.* $C^{18}H^{39}O^{3}NS$ et $C^{34}H^{71}O^{3}NS$. — Après deux cristallisations dans l'alcool absolu, une dans le benzène, et un essai de fractionnement dans l'alcool méthylique, le mélange se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, fondant vers 190°. Dosage de soufre 7,89 % (environ 64 % de mono-hexadécyltaurine).

CHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Interprétation de la dénaturation et des propriétés physicochimiques des protéines.* Note de M. **Dikran Dervichian**, présentée par M. Charles Mauguin.

Ayant exposé [1] une théorie sur la forme et la structure de la molécule des protéines en solution, j'indique ici les propriétés que cette constitution permet d'expliquer.

*Dénaturation.* — D'après le modèle que j'ai proposé pour la molécule dite *globulaire*, la structure y est imposée par les chaînes *latérales* : celles-ci, orientées au contact de l'eau, sont disposées en un assemblage compact constituant des feuillets qui rappellent ceux des corps smectiques (avec cette différence que les éléments du feuillet ne sont pas identiques). La diffraction des rayons X n'y révèle pas les caractéristiques de la chaîne polypeptidique que l'on trouve dans la forme fibreuse des protéines. Nous admettrons avec Astbury et ses collaborateurs [2] que la dénaturation implique la libération ou la formation des chaînes peptidiques. De plus, nous dirons que, par opposition à la disposition dans la molécule globulaire, l'élément constitutif prépondérant dans la molécule dénaturée, comme dans les kératines, est la chaîne *polypeptidique*.

Si l'on voulait poursuivre l'analogie avec les cristaux liquides, on pourrait dire que la protéine dénaturée passe par un stade assimilable à l'état nématique. Les chaînes peptidiques relativement indépendantes peuvent ensuite s'assembler, non plus dans un réseau plan, mais en se disposant parallèlement le long des arêtes d'un réseau à trois dimensions qui constitue la maille de la fibre (Meyer et Mark). Il est évident que, si la combinaison interne en amides des groupements COOH et $NH^2$ $\alpha$ préexiste dans

(1) *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 792.

(2) Astbury et Lomax, *Nature*, **133**, 1934, p. 795; Astbury, Dickinson et Bailey, *Biochem. Jour.*, **29**, 1935, p. 2351.

la molécule globulaire, cette association n'a pu se faire qu'en constituant des chaînes. Mais, du fait de l'orientation et de l'assemblage imposé par les chaînes latérales, les liaisons peptidiques subissent une certaine contrainte et l'ensemble est dans un état métastable. La modification essentielle subie au cours de la dénaturation en solution ne serait que le passage de cet état métastable à la forme filiforme. En accord avec les mesures de chaleur de dénaturation ([3]), l'énergie requise pour une telle transformation polymorphique ne peut être que faible. Une fois l'arrangement primitif rompu, il est pratiquement impossible que les particules filiformes puissent se rassembler dans un plan de manière à ce que les chaînes latérales retrouvent leur ordre en symétrie hexagonale. En effet l'entropie de la protéine dénaturée est plus grande que celle de la protéine naturelle ([4]). A la lumière de cette interprétation, on peut, en étudiant les couches de protéines étalées sur l'eau, suivre de près le mécanisme de la transformation dans chacun des deux feuillets de la molécule globulaire. A des pressions relativement faibles, la couche, formée de particules planes symétriques, est fluide. Lorsque l'on comprime, apparaît un état de gel superficiel. Il est vraisemblable qu'à ce moment on est passé à la forme fibreuse. Mais la transformation est encore réversible; plus haut, vers une pression de 15 à 20 dynes/cm., la réversibilité a cessé, la couche solidifiée commence à se plisser et l'on observe sur la surface des stries perpendiculaires à la direction de la compression. En rassemblant ainsi toute la couche, M. H. Devaux ([5]) a réussi à la réduire à un fil. Or ce fil est insoluble et ne se réétale pas : la protéine a été, non seulement dénaturée, mais *kératinisée*. Effectivement, en examinant aux rayons X un empilement de couches prélevées dans cet état (méthode de Blodgett-Langmuir), il a été prouvé ([6]) qu'elle est constituée de kératine β.

Cette transformation polymorphique irréversible se retrouve dans les couches monomoléculaires de corps gras, où également la forme cristalline stable (correspondant au cristal à trois dimensions) ne s'étale pas spontanément. De plus une des formes étalées présente tous les caractères d'un état mésomorphe ([7]). Il est intéressant de remarquer que, comme pour la

---

([3]) ANSON et MIRSKY, *J. Gen. Physiol.*, 17, 1934, p. 393.

([4]) MIRSKY, *Cold Spring Harbor Symp.*, 6, 1938, p. 152.

([5]) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 109.

([6]) ASTBURY, BELL, GORTER et VAN ORMONDT, *Nature*, 142, 1938, p. 33.

([7]) Voir D. DERVICHIAN, *J. de Phys.*, 10, 1939, p. 343 et *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 946.

dénaturation des protéines, les transformations dans les couches monomoléculaires d'acides gras ou d'amines peuvent s'effectuer, non seulement par compression ou variation de température, mais aussi par changement du pH ou de la nature du support aqueux.

*Propriétés physiques.* — L'accroissement observé dans la viscosité après la dénaturation correspond bien avec l'apparition des particules filiformes. Leur feutrage donne lieu à la gélification et à la coagulation. On comprend aussi la diminution de la solubilité, puisque les groupements hydrophobes ne sont plus dissimulés. L'identité observée entre la mobilité de particules de quartz recouvertes de protéine et celle de la molécule elle-même ([8]) semble évidente lorsque l'on admet que les couches adsorbées sont identiques à celles qui forment les deux faces planes de la molécule de la protéine.

*Eau liée.* — Un calcul simple montre qu'une couche monomoléculaire d'eau tapissant les deux faces hydrophiles extérieures de la molécule représente 20 à 25 % du poids total, quel que soit le poids moléculaire de la protéine.

*Propriétés chimiques.* — Les groupes faiblement polaires OH et SH sont probablement dissimulés, avec les chaînes paraffiniques, dans la face interne du feuillet. Les restes cystéine constituent vraisemblablement des ponts S-S (cystine) avec les restes correspondants de l'autre feuillet, contribuant ainsi à la solidité de l'ensemble. On comprendrait dès lors l'apparition de ces groupements après la dénaturation, ainsi que l'accroissement de la force des groupes titrables, ces derniers ne réagissant plus l'un sur l'autre comme dans l'assemblage primitif.

*Propriétés biologiques.* — Cette constitution spécifique, dont le motif et l'ordre d'arrangement varient suivant les proportions des différents groupements, permet d'entrevoir le mécanisme de formation des anti-corps et celui de l'action des ferments. On conçoit que, comme pour un catalyseur, la propriété enzymatique soit intimement liée à la structure cristalline superficielle et disparaisse lors de la dénaturation.

---

([8]) Voir en particulier Abramson, Gorin et Moyer, *Chem. Rev.*, 24, 1939, p. 345.

MINÉRALOGIE. — *Transformation de verres naturels en roches cristallines par recuit sous haute pression de gaz et de vapeur d'eau.* Note de MM. **Albert Michel-Lévy** et **Jean Wyart.**

Par l'action des hautes pressions, voisines de 4000 kgs/cm², résultant de la détonation d'explosifs au sein de bombes en acier, en présence d'eau sous la pression partielle de 700 kgs/cm², et par recuit à des températures comprises entre 500° et 700°, pendant 14 à 23 jours, nous avons déterminé la naissance et l'évolution de cristaux dans des milieux amorphes tels que des verres acides d'origine terrestre, obsidienne de Lipari, ponce de dacitoïde de la Martinique, ou d'origine cosmique, tectite du Kouang Tchéou Wan et aussi tels que des verres basiques, obsidienne basanitique de Loubarcet (Cantal). Ces verres donnent aux rayons X les diagrammes caractéristiques des corps amorphes; ils ne sont nullement modifiés par le même traitement thermique à l'air libre.

L'obsidienne de Lipari ($SiO^2$ 74,47; $Al^2O^3$ 12,65; $Fe^2O^3$ 2,58; MgO 0,20; CaO 1,22; $Na^2O$ 3,87; $K^2O$ 4,57) s'est transformée au cœur en une belle pyroméride avec grands sphérolites d'orthose, disposés suivant l'ancien écoulement fluidal; une zone intermédiaire, au microscope d'apparence vitreuse, enrichie en cristallites d'augite, a donné aux rayons X un diagramme d'orthose; la zone externe est riche en quartz pœcilitique et la surface extérieure s'est recouverte d'un tapis de petits cristaux de quartz pyramidés; les rayons X y décèlent aussi l'orthose.

La ponce de dacitoïde andésinique de la nuée ardente du 9 juillet 1902 de la Montagne Pelée ($SiO^2$ 62,45; $Al^2O^3$ 18,05; $Fe^2O^3$ 2,02; FeO 4,00; MgO 2,58; CaO 5,81; $Na^2O$ 3,27; $K^2O$ 1,16; $P^2O^5$ 0,10; $TiO^2$ 0,19) contient initialement des phénocristaux d'andésine zonée, d'augite et d'hypersthène : la teneur en silice libre est de 21,54 %, mais elle n'est pas exprimée minéralogiquement. Traitée 14 jours à 630°, elle a eu son verre ponceux entièrement transformé en petits cristaux de quartz bipyramidés, accompagnés d'un feldspath triclinique et d'aiguilles d'augite. Cette apparition expérimentale du quartz est à rapprocher de celle de la tridymite, puis du quartz observés dans une autre phase de l'éruption par M. A. Lacroix, qui a attribué leur genèse à des actions pneumatolytiques.

La tectite de Kouang Tchéou Wan ($SiO^2$ 74,82; $Al^2O^3$ 11,62; FeO 4,58; MgO 1,90; CaO 2,44; $Na^2O$ 1,25; $K^2O$ 2,51; $TiO^2$ 0,98) a subi également une évolution cristalline considérable, caractérisée par

l'apparition de cristobalite et de quartz, avec accompagnement d'un feldspath triclinique à environ 55 % d'anorthite. Deux expériences, l'une de 14 jours à 625°, l'autre, plus prolongée, de 23 jours à 540°, ont permis de saisir les modalités de l'évolution cristalline, soit en surface, soit au sein du verre. En surface et dans les fissures, c'est une ponce à faible indice qui prend naissance en premier lieu; elle tend, par place, vers des formes hexagonales et passe à des lamelles de tridymite; aux rayons X, elle se montre faite seulement de cristobalite. Dans l'expérience plus prolongée, un quartz, tout de suite limpide, en prismes bipyramidés, est apparu secondairement, en coexistence avec la cristobalite. Dans les géodes internes de la roche, la cristobalite est abondante en chapelets de petits glomérules blancs; dans les fissures le quartz et la cristobalite tapissent conjointement les parois, le quartz étant toujours contre ces parois et discontinu, la cristobalite le recouvrant en une couverture continue; enfin sur la surface extérieure, c'est le quartz qui l'emporte de beaucoup en nombreux petits prismes bipyramidés, accompagnés d'ailleurs de petits cristaux de labrador. On voit que, dans ces expériences, la cristobalite est apparue la première, le quartz étant né secondairement et à son détriment là où la circulation des gaz est la plus active. Au sein du verre la cristobalite, avec une structure fibreuse et sphérolitique, est la première à apparaître et est prédominante. Dans la multitude de petits sphérolites disposés en chapelets dans l'ancien écoulement fluidal, les uns ne sont pas encore biréfringents, d'autres sont à extinction roulante, d'autres à extinction totale. Certains de ces derniers passent graduellement à des cristaux de quartz pœcilitique, mais à contours devenant nets, dans lesquels la structure fibreuse est encore visible et montre des groupements caractéristiques, soit hexagonaux avec un germe cristallin au centre et six secteurs bien délimités, soit en losange avec deux directions de fibres croisées à angle droit; les premiers sont perpendiculaires à l'axe optique, les seconds ont l'axe positif parallèle à la grande diagonale du losange. C'est un développement progressif du quartz en plein verre provenant d'un état fibreux et sphérolitique à l'origine. D'autres fibres, également groupées en sphérolites, évoluent vers de fins microlites feldspathiques.

Dans l'obsidienne basanitique de Loubarcet ($SiO^2$ 43,84; $Al^2O^3$ 13,16; $Fe^2O^3$ 0,91; $FeO$ 9,30; $MgO$ 11,28; $CaO$ 11,98; $Na^2O$ 3,06; $K^2O$ 1,36; $TiO^2$ 4,20), qui contient initialement de grands cristaux d'olivine et d'augite, le verre basique a eu beaucoup moins de tendance à se dévitrifier que les verres précédents. Après 14 jours à 625°, il est né en

surface un feutrage d'aiguilles et de fins prismes d'augite, accompagnés d'octaèdres de titano-magnétite, et dans le sein du verre de très fines gouttelettes d'un corps plus réfringent que son entourage, embryons probables de sphérolites, accompagnés de très petits cristaux d'augite. Les phénocristaux d'olivine inclus dans le verre ont subi une attaque superficielle qui ressemble à un début de serpentinisation.

On peut tirer de ces expériences des conséquences intéressantes du point de vue pétrographique. Les verres acides montrent une évolution beaucoup plus profonde que les verres basiques; et ceci doit être attribué à l'action de la vapeur d'eau sous pression. En ce qui concerne les verres de rhyolite et de tectite, également riches en silice, dans le premier, dont la teneur en alcalis est grande (8,44 %), c'est le feldspath qui naît le premier et domine sous forme de sphérolites; et le verre est devenu une large pyroméride rhyolitique. Dans le second, pauvre en alcalis (3,76 %), c'est au contraire la silice qui cristallise d'abord, sous forme de cristobalite qui se transforme ensuite en quartz. La structure microgrenue au voisinage de la surface rappelle celle d'une aplite.

GÉOLOGIE. — *Sur les dislocations qui intéressent le Trias et le Gneiss au nord-est de Cannes (Alpes-Maritimes).* Note [1] de M. **Antonin Lanquine**, présentée par M. Charles Jacob.

L'accident qui amène, à l'est de Cannes, un contact brutal entre les gneiss de la Maure et les terrains triasiques, a été interprété comme une faille de surrection due à une poussée venant du Sud [2].

J'ai eu l'occasion d'étudier en détail ce contact au nord-est immédiat de l'agglomération cannoise, dans la partie qu'on nomme Super-Cannes. En réalité, s'il y a relèvement du Gneiss contre le Trias, comme le figure le tracé, peut-être un peu schématique, de l'accident sur la feuille géologique d'Antibes, il existe une autre *faille de surrection, mais du Muschelkalk*, due aux mouvements particuliers de ce terrain et doublant, pour ainsi dire, la première, sur une longueur notable.

On sait que les déformations accentuées du Trias moyen dans les Chaînes

(1) Séance du 30 décembre 1940.

(2) *Notice explicative de la Carte géologique d'Antibes au* 1/80000e (2e édition), 1914.

Provençales sont souvent indépendantes de celles qui ont pu affecter son substratum ou sa couverture. Elles ont entraîné des accidents dysharmoniques, des décollements à la base, des ruptures d'adhérence au-dessus, comme cela se produit en maints endroits au contact du Trias supérieur ou grâce aux glissements de ce dernier terrain, plus plastique.

Précisément, le long de la portion élevée du boulevard Beausoleil et de l'ancien canal de la Siagne qui le borde, le Muschelkalk présente la trace de nombreux mouvements. Ses variations de plongement, son aspect dans une carrière située à peu de distance vers l'Ouest en témoignent. Le pendage dominant demeure d'ailleurs Ouest. Mais, en suivant le boulevard vers l'Est, d'autres faits apparaissent. La route coupe d'abord le contact entre le Muschelkalk, très redressé, et une faible épaisseur de son substratum géologique normal, le Grès bigarré. Cependant un examen attentif montre que ce contact n'est pas simple. Une zone bréchique s'intercale entre les deux terrains; elle montre le Muschelkalk concassé et broyé, emballant çà et là des fragments de Grès bigarré ou inversement. Un peu plus loin, quelques replis du Muschelkalk jalonnent le contact, un peu moins redressé, mais la zone broyée persiste entre les deux termes du Trias.

On est donc là en présence d'une brèche de friction née d'un contact par brusque décollement, qui a l'allure d'une faille plus ou moins oblique. Les éléments qui la constituent donnent un amas rocheux chaotique, blanchâtre, avec de nombreux débris calcaires et une sorte de sable qui résulte de la facile désagrégation du grès. A peu de distance, en suivant le boulevard, toujours vers l'Est, on atteint le contact, également tourmenté et brutal, du Grès bigarré, cette fois, et du Gneiss granulitique très froissé. C'est le grand accident marqué sur la deuxième édition de la feuille d'Antibes.

Revenons à la première faille, sans doute en relation génétique avec l'accident en question. Deux constatations doivent être faites : 1° le contact brutal de base du Muschelkalk se poursuit-il dans la pente, vers le quartier de Fiesole, avec sa brèche de friction le jalonnant? 2° se poursuit-il, dans les mêmes conditions, au-dessus du boulevard Beausoleil, en montant vers le Nord? J'ai donc suivi le bord de la dislocation et la mylonite qui le souligne. Sa direction est, dans l'ensemble et sans notables variations, NNE-SSW.

Observons d'abord la continuité de la zone en question vers le NNE. En montant au-dessus de la portion du boulevard bordée par le mur de

clôture de Fiesole, les contours de la route coupent et recoupent le contact susdit et la brèche de friction qui le souligne. Aucun doute à ce sujet; la faille se prolonge au NNE, avec une tendance au surplomb de sa lèvre ouest.

En explorant ensuite la pente raide et boisée au-dessous du boulevard, c'est-à-dire vers le SSW, pour observer l'allure du Muschelkalk, j'ai constaté que la faille se prolonge et passe immédiatement derrière les communs actuels de la Villa Fiesole, le surplomb de sa lèvre ouest dominant la construction. Ce surplomb de Muschelkalk est ici, et en amont d'ailleurs, très marqué. Il est longé par une petite ravine qui n'est pas située, là, fortuitement. Il porte des traces évidentes de la fracture : surfaces polies de glissement, parties de la brèche de friction encore adhérentes aux plans de rupture, brèche à fins éléments alternant avec de plus gros fragments concassés.

Au delà de la ravine, envahie par la végétation et les ronces, le même surplomb soulignant la lèvre occidentale de la faille se prolonge en biais au-dessus de la Villa Fiesole et traverse donc le boulevard Beausoleil, flanqué de sa brèche de friction.

Avant d'examiner la zone broyée qui s'insère dans la faille, notons encore un fait structural important. Les bancs de Muschelkalk qui forment l'escarpement de la lèvre ouest de la faille sont d'abord ployés en charnière anticlinale, puis entaillés ensuite par la fracture. Mais des calcaires du même terrain forment la lèvre opposée, avec un pendage ouest-sud-ouest assez fort vers la cassure et avec un rejet marqué. S'il s'agit, avec la lèvre ouest, d'un surplomb accentué, il s'agit en revanche, avec la lèvre est, d'un compartiment nettement affaissé. Ce paquet présente, d'ailleurs, quelques variations de pendage. En effet, les couches qui le forment, d'abord très inclinées *vers* la faille, ont un plongement plus atténué à mesure qu'on va vers leur base visible.

La brèche, plus ou moins consolidée, contient des blocs et des fragments de Muschelkalk, des débris de Grès bigarré, des parties sableuses et argilo-sableuses provenant de l'entraînement et de la désagrégation de ces derniers. En outre, dans le jeu de la faille, sans doute en plusieurs temps, quelques bancs de Grès bigarré ont été pincés entre les deux lèvres. D'où leur superposition anormale, et localisée d'ailleurs, au Muschelkalk abaissé, qui semble encadré, pour ainsi dire, par des éléments de Grès bigarré.

Je rappelle qu'au delà, vers l'Est, le Muschelkalk repose cette fois, en

effet, sur le Grès bigarré en place, par une zone encore bréchique. Au reste, on remarque un étirement de ce Trias inférieur gréseux au lieu d'intersection avec le Gneiss granulitique froissé qui l'aborde par le contact antérieurement connu et figuré.

MÉTÉOROLOGIE. — *La variation diurne de la température dans l'Antarctique.* Note [1] de M. **Jules Rouch**, présentée par M. Charles Maurain.

J'ai fait savoir [2] que le dépouillement de mes observations dans l'Antarctique pendant l'expédition du D^r Charcot à bord du *Pourquoi-Pas?* avait mis en évidence une onde diurne de température de nature particulière : pendant l'hiver, où la variation diurne de la température due au mouvement du Soleil est faible, on observe, les jours de beau temps, une hausse de température pendant les heures qui correspondent à la nuit.

Pour nos observations du *Pourquoi-Pas?* faites à l'île Petermann par une latitude de 65°10′, où la nuit polaire est de courte durée, il ne s'agissait que d'un maximum secondaire de la température, le maximum principal ayant lieu après midi.

L'examen des observations faites dans les deux expéditions de l'amiral Byrd de 1928-1930 et de 1933-1935, dont les résultats viennent d'être publiés par le *Weather Bureau* de Washington (*Monthly Weather Review*, Supplément n° 41, 1939), conduit à des conclusions beaucoup plus nettes.

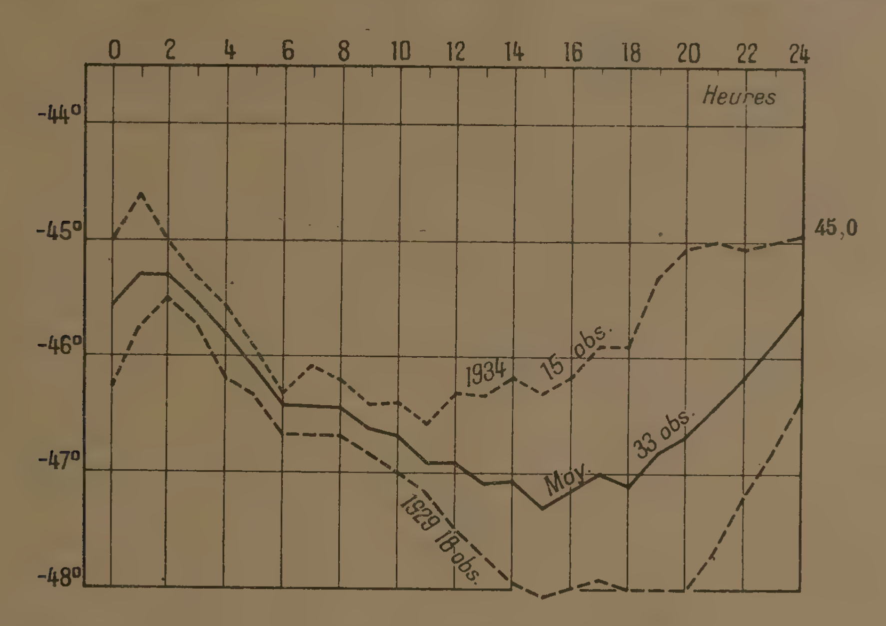
L'Observatoire météorologique de Petite-Amérique était situé par 78°34′ de latitude Sud et par 163°56′ de longitude Ouest. Pendant l'hiver de 1929, 18 journées ont eu une nébulosité moyenne inférieure à 2, avec une vitesse du vent inférieure en moyenne à 10 milles à l'heure. Pendant l'hiver de 1934, 15 journées ont présenté les mêmes caractères. Ce sont ces seules journées que j'ai retenues comme journées de beau temps.

La variation diurne calculée pour ces journées spéciales est donnée par la figure ci-contre, séparément pour chaque année, et pour les deux années considérées ensemble.

On voit, d'après cette figure, qu'il ne s'agit pas d'un maximum secondaire de température pendant les heures qui correspondent à la nuit, mais d'un

(1) Séance du 9 décembre 1940.
(2) *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 866.

maximum principal, et même du seul maximum de température de la journée : la variation diurne les jours de beau temps est à simple période,




avec maximum vers 1h ou 2h, et minimum après midi. L'amplitude de cette variation diurne est de 2 degrés centigrades.

Pas plus que je n'ai pu le faire pour mes observations du *Pourquoi-Pas?*, je ne puis donner une explication satisfaisante de cette onde de réchauffement nocturne, qui ne paraît pas avoir de rapports avec les autres phénomènes météorologiques observés en même temps.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Les bandes d'émission de l'ozone dans le spectre du ciel nocturne.* Note de M. **Georges Déjardin**, présentée par M. Aimé Cotton.

On sait que le spectre d'émission ultraviolet du ciel nocturne empiète nettement sur la région où l'absorption par l'ozone devient considérable ($\lambda < 3000$ Å). L'altitude des couches où sont émises les radiations qui apparaissent dans cette région n'est donc pas supérieure à celle de l'ozone atmosphérique. D'ailleurs, l'étude détaillée du spectre conduit à supposer qu'une *fraction importante* du rayonnement nocturne prend naissance *à une altitude relativement faible*. Parmi les spectres de post-lumi-

nescence obtenus par Kaplan, ceux qui reproduisent le plus fidèlement l'émission du ciel correspondent en effet à des pressions notables, de l'ordre de 10 à 30$^{mm}$ de mercure.

D'après une hypothèse proposée par Cabannes, Dufay et Gauzit [1], certaines radiations nocturnes seraient émises *au sein même de la couche d'ozone*. Le rayonnement du ciel résulterait *partiellement* des transformations qui accompagnent la formation et la destruction de l'ozone atmosphérique. Ainsi s'expliquerait l'extension du spectre vers les courtes longueurs d'onde et l'allure des variations périodiques de la brillance du ciel dans diverses régions spectrales.

A l'appui de cette hypothèse, et en bon accord avec les faits qui viennent d'être rappelés, il est intéressant de constater qu'un grand nombre de maxima d'émission décelés dans le spectre du ciel nocturne coïncident pratiquement (compte tenu de l'approximation des mesures) avec des *bandes d'émission* de l'ozone, observées par Stark (décharge sous faible pression), Stuchtey (décomposition thermique du gaz) et Janin (décharge diffuse dans un ozoniseur) [2]. Le tableau ci-dessous montre qu'il en est ainsi pour 39 radiations nocturnes dont l'origine était considérée jusqu'ici comme *inconnue ou très incertaine*; chacune d'elles correspond à une bande d'émission de l'ozone et, éventuellement, à un maximum d'absorption. La plupart des bandes intenses observées par Stark et par Janin figurent d'ailleurs dans ce tableau.

| | Bandes d'émission de l'ozone. | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ciel [3]. | Stark. | Stuchtey. | Janin. | Maxima d'absorption. |
| 3905 (1)........... | – | 3905 | 3908 (4) | – |
| 3826 (2)........... | 3825 (8) | 3830 | 3827 (2) | – |
| 3726 (1)........... | 3730 (10)<br>3725 (8) | 3730<br>3725 | –<br>3725 (2) | – |
| 3700 (0)........... | 3702 (9)<br>3698 (8) | 3705<br>3700 | –<br>3698 (4) | –<br>– |
| 3619 (0)........... | 3623 (10)<br>3618 (7) | 3620 | –<br>3616 (3) | –<br>– |

(1) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 612.

(2) J. Stark, *Ann. der Physik*, **43**, 1914, p. 319; K. Stuchtey, *Zeits. Wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie*, **19**, 1920, p. 161; J. Janin, *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 145.

(3) Longueurs d'onde d'après A. Arnulf, R. Bernard, D. Cavassilas et G. Déjardin, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1329.

| Ciel ([3]). | Bandes d'émission de l'ozone. Stark. | Stuchtey. | Janin. | Maxima d'absorption. |
|---|---|---|---|---|
| 3595 (0) | 3596 (5) | 3595 | 3596 (2) | – |
| 3569 (0) | 3568 (3) | 3570 | – | 3567 |
| 3514 (1) | 3513 (10) | 3515 | 3514 (1) | 3515 |
| 3488 (4) ([4]) | 3490 (10) | 3490 | 3488 (1) | – |
| 3416 (0) | 3415 (10) | 3415 | 3415 (4) | – |
| 3400–3397 ([5]) | 3400 (10) | 3400 | 3399 (4) | 3401 |
| 3392 (0) | 3395 (9) | 3390 | 3389 (3) | 3395 |
| 3319 (1) | 3323 (9) | 3320 | 3321 (2) | – |
| 3315 (1) | 3314 (8) | 3315 | 3312 (1) | 3312 |
| 3303 (2) | 3303 (9) | 3305 | 3305 (1) | 3303 |
| { 3246 (1) | { 3250 (7) | 3250 | 3248 (5) | 3248 |
| { 3240 (1) | { 3244 (8) | 3245 | 3242 (5) | 3242 |
| 3234 (1) | 3235 (10) | 3235 | 3237 (3) | – |
| 3228 (1) | 3227 (9) | 3230 | 3226 (3) | 3226 |
| 3215 (0) | 3215 (10) | 3215 | 3214 (4) | – |
| 3178 (1) | { – | 3180 | – | – |
| | { – | 3175 | 3175 (4) | 3176 |
| 3164 (1) | 3167 (8) | 3165 | 3164 (3) | 3164 |
| 3144 (2) | 3145 (9) | 3145 | 3147 (2) | 3147 |
| 3096 (1) | 3093 (4) | 3095 | 3095 (2) | 3098,5–3096 |
| 3075 (1) | 3072 (7) | 3070 | 3072 (2) | 3076 |
| { 3057 (1) | { 3059 (7) | 3055 | – | 3056,5 |
| { 3052 (1) | { – | – | 3053 (1) | 3051 |
| 3040 (1) | 3039 (4) | 3040 | – | 3041 |
| 3004 (1) | 3005 (4) | 3005 | – | 3004 |
| 2995 (1) | 2993 (6) | 2995 | – | – |
| 2990 (1) | 2986 (8) | 2990 | – | 2988 |
| 2980 (1) | 2978 (7) | 2980 | – | – |
| 2967 (0) | – | 2970 | – | 2967 |
| 2928 (1) | – | 2930 | – | 2927 |
| 2919 (1) | 2917 (9) | 2920 | – | 2920 |
| 2908 (0) | 2907 (9) | 2910 | – | 2907 |
| 2900 (0) | 2902 (8) | 2900 | – | – |
| 2893 (0) | 2891 (7) | 2890 | – | 2894 |
| 2873 (0) | 2876 (7) | 2875 | – | 2872,5 |

Dans le spectre de la luminescence de l'ozoniseur, Janin a signalé la présence d'un fond continu dont l'évolution semble liée à celle des bandes

([4]) Radiation complexe.
([5]) Radiation observée par Dufay et Arnulf.

de l'ozone et qui se prolonge dans la région la plus réfrangible du spectre visible. Cette émission continue existe peut-être également dans le rayonnement du ciel nocturne; elle viendrait alors s'ajouter au rayonnement des étoiles faibles et à la lumière diffusée en dehors de l'atmosphère terrestre.

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur les variations de l'ozone atmosphérique.* Note de M[me] **Arlette Vassy** et M. **Étienne Vassy**, présentée par M. Charles Maurain.

La répartition de l'ozone en fonction de l'altitude a été déterminée en quelques points du globe par des méthodes directes ou indirectes. Pour rendre compte de la distribution trouvée, plusieurs auteurs, notamment S. Chapman, R. Mecke, puis O. R. Wulf et L. S. Deming ont fait appel aux réactions photochimiques de formation et de décomposition de l'ozone sous l'influence du rayonnement solaire ultraviolet. Par la suite, l'un de nous (¹) a montré que la formation de l'ozone ne pouvait être due qu'à ce même rayonnement. Les théories précédentes sont d'accord pour prévoir l'existence d'un important maximum aux environs de $25^{km}$, mais sont insuffisantes pour expliquer les variations de l'épaisseur réduite en fonction de la latitude et de la saison. On sait en effet que, dans le cours de l'année, la moyenne mensuelle passe par un maximum au printemps et par un minimum en automne, le rapport de ces deux valeurs allant en croissant de l'équateur au pôle. D'autre part l'épaisseur réduite moyenne croît également de l'équateur au pôle. (Remarquons qu'il s'agit ici de valeurs moyennes qui éliminent ainsi les effets de la circulation atmosphérique.)

Nous nous proposons d'apporter ici une explication rendant compte également de ces derniers phénomènes.

Elle consiste essentiellement en l'introduction du facteur *température* dans la résolution du problème de l'équilibre photochimique de l'ozone atmosphérique.

En effet, la réaction de formation de l'ozone, sous l'action de la lumière de longueur d'onde voisine de 1800 Å sur l'oxygène, a été étudiée quantitativement par Eucken et Patat (²). C'est une réaction d'équilibre dont la constante augmente lorsque la température diminue. Elle passe ainsi

(¹) E. Vassy, *Ann. Physique*, 11ᵉ série, 8, 1937, p. 679.
(²) *Zeits. für physik. Chemie*, B, 33, 1936, p. 459.

de $1,8.10^{-3}$ pour 0°C., à $8.10^{-3}$ pour — 30°C. et à $49.10^{-3}$ pour — 60°C. La formation d'ozone est donc favorisée par un abaissement de température.

Quant à la réaction de décomposition, elle a été étudiée par Schumacher (3) pour la lumière visible et par Beretta et Schumacher (4) pour le proche ultraviolet. C'est également une réaction complexe dont la constante d'équilibre augmente avec la température. Donc là encore un abaissement de température est en faveur de l'augmentation de la concentration en ozone.

Or la température des régions où se trouve l'ozone atmosphérique est loin d'être constante. En effet les sondages aérologiques ont montré que, dans les régions polaires, le gradient de température entre la tropopause et 20$^{km}$ est fortement positif en été, négatif en hiver. L'écart entre les gradients maximum et minimum diminue lorsque l'on va du pôle à l'équateur. Des mesures de la température moyenne de l'ozone, effectuées dans les régions polaires, nous ont permis de montrer (5) que ces résultats s'étendent aux altitudes plus élevées (25 à 35$^{km}$). Les températures obtenues pour ces altitudes prolongent très exactement les résultats de l'observation directe (6). Ainsi, la stratosphère est chaude l'été, froide l'hiver, et cela d'autant plus que l'altitude et la latitude sont plus élevées.

L'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique résultant de la superposition des deux réactions photochimiques, l'une de formation, l'autre de destruction, si la température demeurait constante, on aurait une épaisseur d'ozone proportionnelle à l'énergie solaire, et celle-ci passe par un maximum au solstice d'été, maximum de plus en plus aigu quand on va du tropique au pôle. Mais, en même temps que le rayonnement solaire croît, la température de la haute stratosphère augmente, tendant ainsi à diminuer de plus en plus la formation d'ozone, et à accélérer sa destruction. *Nous sommes donc en présence de deux influences contraires (rayonnement solaire et température) et de la superposition de leurs effets résulte le déplacement du maximum d'épaisseur d'ozone qui se trouve ainsi ramené au printemps.* On explique aussi que, aux basses latitudes, l'énergie solaire incidente et la température de la stratosphère variant peu au cours de l'année, la variation

(3) *Zeits. für physik. Chemie*, B, 17, 1932, p. 405.
(4) *Zeits. für physik. Chemie*, B, 17, 1932, p. 417.
(5) A. et E. Vassy, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1518.
(6) A. et E. Vassy, *Nature*, 144, 1939, p. 284.

saisonnière de l'ozone soit également faible. Le détail des calculs sera donné dans un autre Recueil, car nous ne pouvons présenter ici qu'un aperçu de cette étude.

Ajoutons toutefois que, dans la haute atmosphère, le rayonnement destructeur de l'ozone pénètre plus profondément que le rayonnement créateur et par suite la distribution verticale dépendra étroitement de la température. On conçoit donc que la distribution verticale varie avec la latitude. C'est en effet ce que montrent les distributions trouvées à Arosa (7) et à Tromsö (8). Les mesures de Tromsö ayant été effectuées en été, les résultats montrent un appauvrissement en ozone dans les hautes couches par rapport à celles d'Arosa.

On peut également prévoir qu'en un point donné la distribution verticale variera avec la saison, et cela d'autant plus que la latitude est plus élevée.

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Les notions de* genre *et de* grade *chez les Silicoflagellidées et la phylogenèse des mutants naviculaires.* Note (1) de M. Georges Deflandre, présentée par M. Maurice Caullery.

Les nouvelles coupures génériques proposées par Frenguelli dans un intéressant travail (2) paraissent pratiques au premier abord, mais elles ne répondent malheureusement pas à une conception moderne de la systématique des Silicoflagellidées, qui doit avant tout refléter, retracer la phylogénie. Je discuterai ici le cas du genre *Naviculopsis* Freng.

Aucun des caractères attribués *ordinairement* (*sec.* Frenguelli) à ce genre n'est propre à ses espèces : tous se retrouvent dans l'un ou l'autre des genres admis dans le même travail. En vérité, les *Naviculopsis* sont des mutants naviculaires *dérivant de géniteurs inconnus.* Quand les espèces génitrices sont décelables, Frenguelli rattache les mutants naviculaires aux types [cas de *Dictyocha schauinslandii* (*fig.* 15 à 18) et de *Corbisema* (*Dictyocha*) *apiculata*]. Il suffit donc de démontrer l'origine d'un *Naviculopsis* pour l'ôter de ce genre et le classer avec son géniteur. C'est ce que l'ample documentation, accumulée au cours de longues recherches, me

(7) Götz, Meetham et Dobson, *Proc. Roy. Soc.*, 145, 1934, p. 416.
(8) Meetham et Dobson, *Proc. Roy, Soc.*, 148, 1935, p. 598.

(1) Séance du 30 décembre 1940.
(2) *Rev. Mus. La Plata*, N. S., 2, secc. Paleontol., 1940, p. 37-112.

permet de faire dès à présent pour *Naviculopsis lata* (Defl.) Freng., dont mes figures 8 à 14 montrent la filiation à partir d'une petite forme, *Dictyocha ausonia* n. sp., apparentée à *D. rhombica* (Lemm.) Defl., lequel, par un processus analogue (*fig.* 1 à 7), donne également un mutant naviculaire non encore décrit. La même démonstration vaut très probablement pour *Naviculopsis minor* (Schulz) Freng., que *Dictyocha transitoria* Defl. relie à une petite espèce du type *D. fibula* Ehr.

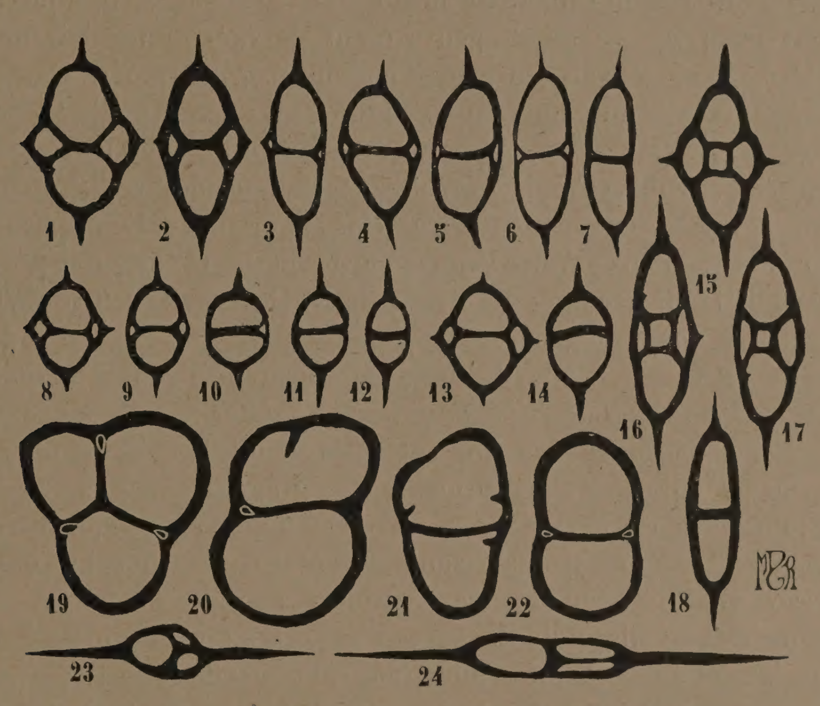



Fig. 1 à 7. *Dictyocha rhombica* (Lemm.) Defl. : 1, type; 2 à 6, prémutations conduisant au mutant naviculaire fig. 7 (Miocène de San Pedro, Californie). — Fig. 8 à 12. *Dictyocha ausonia* n. sp. : 8, type; 9 et 10, prémutations; 11 et 12, mutants naviculaires dénommés *Naviculopsis lata* (Defl.) Freng. (Miocène de Bergonzano, Italie). — Fig. 13 et 14, même espèce. La figure 14 représente le type de *N. lata* (Miocène de Marmorito, Italie). — Fig. 15 à 18, *Dictyocha schauinslandii* (Lemm.) Freng. : 15, paratype; 16 et 17, prémutations; 18, mutant naviculaire (Miocène de Kekkö, Hongrie). — Fig. 19 à 22, *Dictyocha apiculata* (Lemm.) var. *inermis* (Lemm.) : 19, paratype; 20 et 21, prémutations; 22, mutant naviculaire (Paléocène de Singiliewski et d'Isenski, U. R. S. S.). — Fig. 23 et 24, *Naviculopsis constricta* (Schulz) Freng. : formes anormales ou variations ataviques (?) (Oligocène d'Oamaru, Nouvelle-Zélande). Grossissement : 315.

Ce mécanisme de la genèse des formes naviculaires, jamais décrit jusqu'ici, s'avère par ailleurs variable suivant les espèces. Dans les

exemples précédents, la symétrie est conservée *grosso modo* tout au long de la chaîne; il en va autrement chez *Dictyocha apiculata* (Lemm.) var. *inermis* (Lemm.) (*fig.* 19 à 22), où s'intercalent des prémutations asymétriques.

De tous ces faits je conclus que les mutants naviculaires sont des formes convergentes, qui « *n'ont donc pas entre elles des liens de parenté directs* », pour reprendre les termes de L. Cuénot (3), concernant les Gryphées. Et la suite du texte même de L. Cuénot s'applique admirablement ici : « Le pseudo-genre étant polygénétique doit donc être considéré non comme un genre, mais comme un *grade* [mot de Bather (4)]. » *Naviculopsis* serait un genre s'il ne comprenait que des espèces *descendant d'un génotype*, par exemple de *N. biapiculata* (Lemm.) Freng., ou de *N. constricta* (Schulz) Freng. (*fig.* 23, 24), deux formes très semblables, qui ne sont d'ailleurs que *morphologiquement* apparentées. En conséquence, si l'on conserve le nom de *Naviculopsis* pour les mutants naviculaires d'origine indécise, il faudra, comme le demande L. Cuénot, spécifier qu'il s'agit d'un grade et non d'un genre.

Sur un autre plan, d'une plus large signification, j'établis ici qu'il existe *un sens de l'évolution des Silicoflagellidées, marqué par une tendance générale à l'allongement du squelette* (et de la cellule), conduisant, soit aux formes naviculaires, soit aux formes à deux grandes cornes axiales. Ce sens de l'évolution, comme aussi celui, inverse en apparence, qui marque une tendance vers la sphéricité, avec adjonction de cornes apicales (*Cannopilus sphæricus* Gem.), peut-il être considéré comme favorisant une vie pélagique? C'est discutable : toutes les espèces ainsi évoluées paraissent aujourd'hui éteintes. Il me semble plus rationnel de rappeler, à propos de ces deux tendances du type moyen, quasi pérenne, des Silicoflagellidées, la loi morphogénétique que j'ai énoncée en 1931 (5), concernant l'évolution de divers Flagellés libres sphériques *vers un type fuselé*, loi qui trouverait donc ici une nouvelle confirmation.

---

(3) *L'Espèce*, Paris, 1936, p. 189.
(4) *Quart. Journ. Geol. Soc.*, London, 83, 1927, p. 62.
(5) *Rec. Trav. Crypt. dédiés à L. Mangin*, Paris, 1931, p. 148.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *De l'existence d'un complexe tanin-mucilage dans le vacuome des cellules de la moelle de l'*Ephedra distachya *L.* Note de M. **Robert Lemesle**, présentée par M. Marin Molliard.

La présence de tanin dans l'unique vacuole des grandes cellules de la moelle de l'*Ephedra distachya* L., psammophyte méditerranéo-atlantique, avait déjà été signalée par Ramigeon [1] et par M^lle^ George [2]; mais ces auteurs n'avaient pas donné de précisions sur la nature de cette substance.

En traitant des coupes de tiges aériennes par l'hypochlorite de soude, j'ai obtenu une teinte orange persistante dans le suc cellulaire de toutes les cellules de la moelle. D'après Braemer [3], cette réaction indique l'existence d'acide ellagique. Puis, en utilisant le réactif du même auteur (solution de $1^g$ de tungstate de sodium et de $2^g$ d'acétate de sodium dans $10^{cm^3}$ d'eau), j'ai observé, dans le vacuome de quelques-unes des cellules de la moelle, un précipité granuleux jaunâtre, caractéristique de l'acide gallotannique, lequel coexiste ici avec l'acide ellagique.

En traitant par les réactifs généraux des composés tanniques (perchlorure de fer, molybdate d'ammoniaque) des coupes de tiges qui avaient longuement séjourné dans l'alcool, j'ai obtenu un résultat positif dans toutes les cellules de la moelle. Les composés tanniques s'y trouvent donc combinés, dans le suc cellulaire, avec une autre substance insoluble dans l'alcool. Quelle est cette substance? Le contenu de ces mêmes éléments s'est coloré en violet foncé par l'hématoxyline Delafield et en rose vif par le rouge de ruthénium. Ces réactions indiquent que les composés tanniques se trouvent associés, dans le suc cellulaire, à un mucilage de nature pectosique, formant un complexe insoluble dans l'alcool.

J'ai examiné, par les mêmes réactifs, des coupes de rhizomes souterrains; ceux-ci se font remarquer par le grand développement du liège et des formations libéro-ligneuses secondaires. Ces réactions m'ont permis de constater l'existence de tanin-mucilage dans le parenchyme de la moelle,

---

(1) *Contribution à l'étude anatomo-histologique du genre* Ephedra (*Th. Doct. Un. Pharmacie*, Alger, 1919).

(2) *Contribution à l'étude des Gnétales* (*Th. Doct. Sc. Nat.*, Paris, 1930).

(3) *Les tannoïdes* (*Thèse Dipl. Sup. Pharm.*, Lyon, 1890).

mais d'une façon moins constante que dans les tiges aériennes. Dans les rhizomes, les éléments qui renferment ce complexe sont en général plus clairsemés et manquent même parfois complètement. De plus, dans les tiges souterraines très âgées, à moelle très réduite, j'ai constaté la disparition totale de tout complexe tanin-mucilage dans la vacuole des cellules.



La séance est levée à $15^h 15^m$.

A. Lx.